



TITLE:

ポリエチレングリコールで修飾したピリジン配位子の開発

AUTHOR(S):

藤原, 哲晶

CITATION:

藤原, 哲晶. ポリエチレングリコールで修飾したピリジン配位子の開発.
京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書
2020, 2019: 44-44

ISSUE DATE:

2020-03

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/251124>

RIGHT:

ポリエチレングリコールで修飾したピリジン配位子の開発
Development of Pyridine Ligands Bearing a Poly(ethylene glycol) Chain

京都大学 大学院工学研究科 物質エネルギー化学専攻 藤原 哲晶

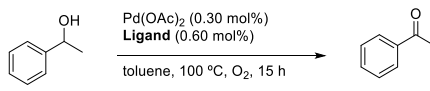
研究成果概要

均一系遷移金属触媒反応において配位子は重要な役割を担う。配位子を変化させることで、収率の向上、反応の化学選択性、ならびに生成物の立体制御を可能にすることから、高活性かつ高選択的な反応を目指した配位子の開発は盛んに行われている。ポリエチレングリコール (PEG) はエチレンオキシドの重合によって得られるポリマーである。PEG は高い化学的安定性、水に可溶、安価および容易に入手可能などの利点をもつ。長く柔軟な構造のために配位子の修飾部位として用いた場合は基質の接近を妨げることなく効果的なかさ高さが得られると考えられる。

今回、PEG 鎖を導入したピリジン配位子の設計・合成ならびに触媒反応への応用について検討した。ピリジン環の4位に長さの異なる PEG 鎖を導入した一連のピリジン配位子 **1a-c** は、対応する4-ヒドロキシピリジンからの高効率合成を達成した。パラジウムを触媒としたアルコールの酸化反応において、繰り返し単位数 45 の長い PEG 鎖をもつピリジン配位子 (**1c**) を用いた場合に収率が向上することが分かった(表 1)。

ここで、長い PEG 鎖をもつ **1c** は丸まった特異な構造をもつことが DFT 計算により明らかになった(図 1a)。また、繰り返し単位数 17 の PEG 鎖をもつ配位子 **1b** を有するパラジウム錯体 $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\mathbf{1b})_2$ の DFT 計算による最適化構造は、PEG 鎖は錯体分子の遠隔位を被う構造となった(図 1b)。この PEG 鎖の柔軟な構造により生じたかさ高さがパラジウム触媒同士の接近を妨げ、凝集による失活を抑制したのではないかと考えている。

Table 1. Effect of Pyridines on Pd-catalyzed Oxidation of 1-Phenylethanol.^[a]

		
Entry	Ligand	Yield [%] ^[b]
1	1OMe	54
2	1a	65
3	1b	76
4	1c	79

[a] Reaction conditions: 1-phenylethanol (4.0 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.30 mol%), pyridine ligand (0.60 mol%) in toluene (0.60 mL) at 100 °C for 15 h under O_2 (1 atm). [b] Determined by GC analysis.

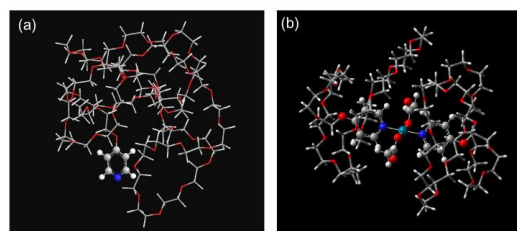
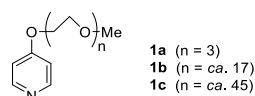


Figure 1. Optimized structures of PEG-functionalized pyridines. (a) **1c** ($n = 45$). The pyridine ring moiety is shown as a ball and stick model. (b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\mathbf{1b})_2$ ($n = 17$). The $\text{Pd}(\text{OAc})_2(\text{py})_2$ core is shown as a ball and stick model.